

## GROWING OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

Publication number: JP60065798 (A)

Publication date: 1985-04-15

Inventor(s): HASHIMOTO MASAFUMI; AKASAKI ISAMU

Applicant(s): TOYODA CHUO KENKYUSHO KK

Classification:

- International: C30B25/02; C30B29/08; C30B29/40; H01L21/205; C30B25/02;  
 C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B25/02; C30B29/38;  
 C30B29/40; H01L21/025

- European: C30B25/02

Application number: JP19830172486 19830919

Priority number(s): JP19830172486 19830919

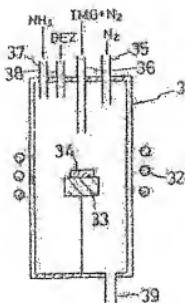
Also published as:

JP3031678 (B)

JP1668214 (C)

## Abstract of JP 60065798 (A)

PURPOSE: To produce a uniform and thin GaN single crystal layer having excellent blue-light emitting characteristics, etc., at a low cost, by using an organic gallium compound, ammonia and N2 carrier gas and nitrogen doped carrier gas for depositing of a GaN single crystal on a heated single crystal substrate. CONSTITUTION: A single crystal sapphire substrate 34 is placed on the susceptor 33 in the cylindrical quartz reaction tube 31. N2 gas is introduced as a carrier gas into the reaction tube 31 through inlet 35 and supplied to the top of the reaction tube 31, and at the same time, the single crystal substrate 34 is heated with the high-frequency coil 32.; Thereafter, an organic gallium compound (e.g. trimethyl gallium) is introduced through the inlet 30 together with N2 carrier gas, and at the same time, NH<sub>3</sub> is introduced through the inlet 37 to effect the growth of an n type GaN single crystal on the sapphire single crystal 34. Then, diethyl zinc is introduced together with N2 carrier gas through the inlet 38 to effect the growth of the Zn-doped n-type GaN single crystal on the n type GaN single crystal layer.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-65798

⑬ Int. Cl. *	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭60年(1985)4月15日
C 30 B 29/38		6542-4G	
25/40		6542-4G	
〃 C 30 B 29/40		6542-4G	
H 01 L 21/205		7739-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 硅化ガリウム単結晶の成長方法

⑯ 特 願 昭58-172496

⑰ 出 願 昭58(1983) 9月19日

⑱ 発明者 桶 本 雅 文 名古屋市緑区鳴海町字乙子山84番地の1 豊田研鳴高社  
宅内

⑲ 発明者 赤 崎 勇 名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845/256番地

⑳ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長沼字横道41番地の1  
所

㉑ 代理人 井理士 審 優 美 外1名

## 明細書

② 発明の名称

硅化ガリウム単結晶の成長方法

③ 特許請求の範囲

- 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび窒素のN<sub>2</sub>ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGaN単結晶を気相成長させることを特許とする、硅化ガリウム単結晶の成長方法。
- 得られるGaN単結晶がn型GaN単結晶である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスに並列供給源を添加して、並列ドープ1形のGaN単結晶を気相成長させることを特許とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスを用いてn型の第1GaN単結晶層を気相成長させ、次いで該有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスに並列供給源を添加して該第1GaN単結晶層上に並列ドープ1形

第2GaN単結晶層を気相成長させることを特許とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(a) 有機ガリウム化合物がトリエチルアルミニウムである特許請求の範囲第4又は第5項記載の方法。

(b) 単結晶基板がサファイア単結晶からなる特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか1項記載の方法。

(c) トリメチルガリウム、アンモニアおよびN<sub>2</sub>キャリアガスを用いて900℃～1100℃に加熱したサファイア単結晶基板上にn形GaN単結晶の気相成長を行って膜厚1.0μm以下の第1GaN単結晶層を得、次にトリメチルガリウム、アンモニア、N<sub>2</sub>ガスおよびジエチルアシドを用いて上記膜厚範囲に保持した第1GaN単結晶層上に並列ドープ1形GaN単結晶を気相成長させて膜厚0.3μmの第2GaN単結晶層を得ることを特許とする特許請求の範囲第1項記載

の方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法に関するものである。

窒化ガリウムはバンドギャップが3.4 eVと広く、青色発光素子用材料として期待されている化合物半導体であるが、従来の単結晶成長法では良い品質且つ大面积の結晶が得にくかった。従来の方法では、一般にGaNをGa-HCl-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>系のヘリウム気相成長法によりサファイア基板上にヘロエピタキシャル成長させている。具体的には、第1図に示すような成長装置によりGaN単結晶を成長させている。即ち、電気炉11内に反応管12を設け、N<sub>2</sub>ガス中で約1000℃に加熱したガリウム(Ga)13上にHClを流してGaを化合物の形で取り、導入管14から吹出したN<sub>2</sub>と化合させて約960℃の基板15上にGaN単結晶を成長させる。

等に発光素子に使用するためのGaN結晶は、第2図に示すように、サファイア基板21上に

n型GaN結晶22を成長させ、次にZn蒸気を用いてZnをドープした高抵抗i型GaN結晶23を成長させている。このi型層23は1μm以下と薄くしないと動作電圧が上昇し問題となるため膜厚制御が重要となる。

しかし、上記ヘリウム成長法は以下のような問題点を有する。

① N<sub>2</sub>の吹出口付近でしか良質のGaN結晶が成長せず、成長領域が狭いため、結晶の均一性および品質性が悪い。

② GaN層を数μmと薄くすると、基板上に局所的な核成長しか起きず、アイランド状になる。従って10μm以下の均一な膜厚の品質成長は難しい。膜厚が厚くなると、サファイア基板とGaNの熱膨張係数との差から、結晶にクラックが入り易くなり、溶子化の歩留りが悪化する。

③ 上記①のアイランド成長の欠点を補うために成長速度を速くすると、i型GaN層の膜厚制御が困難となる。従って従来法で作製した

結晶を使用して発光素子をつくると、動作電圧がi型層の厚みによりきまるため、動作電圧のばらつきが大きく、発光素子の歩留りが悪い。

以上の問題を解決する方法として、トリメチルガリウム(TMGa)とNH<sub>3</sub>とを用い、H<sub>2</sub>ガスをキャリヤガスとしてサファイア基板上にGaN単結晶を成長させる有機金属気相成長法が提案された。

しかしながら、従来の上記有機金属相成長法では、ヘリウム気相成長法と同様、GaN層が数μmと薄い場合、アイランド状成長が起きて均一な薄膜を作製できない。層厚を厚くすると結晶にクラックが入り易くなる。

従って、本発明の目的は、均一な薄いGaN単結晶層が得られる結晶成長法を提供することにある。

本発明の別の目的は、青色発光特性の良いGaN単結晶の生産可能且つ経済的な成長方法を提供することにある。

本発明者は等、GaN単結晶の有機金属相成長法において、キャリアガスとして不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガスを用いた場合、均一な10μm以下の薄膜状のGaN単結晶を作製し得ること、およびかかる方法で得られたi型GaN単結晶が新しい青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

従来のGaN結晶の有機金属気相成長法においては、H<sub>2</sub>ガスのような活性ガス雰囲気中でないと品質の良いGaN単結晶を成長させ得ないと思考されていた。従って、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で均一なGaN単結晶が成長することは予想外である。

本発明による窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法は、有機ガリウム化合物、アンモニアおよび純度の高いN<sub>2</sub>ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGaN単結晶を気相成長させることを特徴とする。

有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>キャリアガスのみを用いる場合、n型GaN単結晶が得られる。一方これらの中間に間に複数のよ

うな p 形不純物を供給する原料、例えば有機亜鉛化合物、を添加すると、I 形 GaN 単結晶が得られる。

発光素子に使用するための GaN 単結晶は、通常約 1.0  $\mu\text{m}$  以下の n 形 GaN 単結晶層に、通常約 0.3~2  $\mu\text{m}$  の亜鉛ドープ I 形 GaN 単結晶層を形成させることにより得られる。

n 形 GaN 単結晶および I 形 GaN 単結晶の成長工程における成長条件 ( 例えは原料、単結晶基板等 ) は、キャリアガスとして  $\text{N}_2$  ガスを用いる以外は従来の  $\text{H}_2$  キャリアガスを用いる GaN 単結晶の有機ガス共成長法における条件を用いることができるが、例えは次の通りである。

上記有機ガリウム化合物は、アンモニアと反応して GaN を生成するものであれば使用し得るが、通常トリメチルガリウム ( TMG ) 、トリエチルガリウム等の低級トライアルキルガリウムが使用され、これらの中で好ましいのはトリメチルガリウムである。該化合物はガスの形で  $\text{N}_2$  キャリアガスにより反応系に送られる。

上記有機ガリウム化合物とアンモニアの供給割合は、該ガリウム化合物 1 モル当たり  $\text{NH}_3$  が過剰量  $4.1 \sim 1 \times 10^4$  ル、好ましくは  $6.2 \sim 8.4 \times 10^3$  ルである。

キャリアガスは  $\text{N}_2$  ガスのみから成るのが好ましいが、不純物質、例えは 1.0 ( 体積 ) ル以下の量でアルゴンのような不活性ガスを含んでもよい。N<sub>2</sub> ガスは通常、アンモニアの  $1/10$  倍量 ( 又は有機ガリウム化合物 1 モル当たり  $4 \times 10^3$  ルの量 ) で系に導入する。

GaN 単結晶層を形成させるための単結晶基板としては、サファイア、スピネルのようなアルミニウムを含む単結晶およびシリコンカーバイド単結晶等が使用し得るが、通常はサファイア単結晶が用いられる。該基板は通常 850~1200°C、特に有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムの場合には 900~1100°C、好ましくは 940~1050°C に加熱する。この加熱は高周波加熱器等により局所的に、即ち、該基板のみ加熱するのが好ましい。

このようにして形成された n 形 GaN 単結晶層

上に Zn ドープ I 形 GaN 単結晶層を形成して発光電子を得る場合、n 形 GaN 層は通常厚さ 1.0  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 4~8  $\mu\text{m}$  として、上記有機ガリウム化合物およびアンモニアの原料のほかに更に亜鉛供給源を反応系に導入する。キャリアガスは n 形 GaN 層形成時と同様、 $\text{N}_2$  ガスのみから成るのが好ましいが、不活性ガス ( 例えはアルゴンガス ) を含んでもよい。

ドーピング材として使用される亜鉛供給源としては、有機亜鉛化合物、例えはジエチル亜鉛 ( DEZ ) 、ジメチル亜鉛のような低級ジアルキル亜鉛；および亜鉛蒸気等を使用し得るが、これらの中でも好ましいのは低級ジアルキル亜鉛、特にジエチル亜鉛である。該化合物もまた通常ガスの形で反応系に送られる。該亜鉛供給源と前記有機ガリウム化合物との供給割合は、Zn:Ga ( モル比 ) が  $10^{-4} : 1 \sim 1 : 1$  、好ましくは  $5 \times 10^{-2} : 1 \sim 5 \times 10^{-1} : 1$  となるような割合である。

GaN 単結晶の成長速度は原料、特に有機ガリウム化合物および場合によっては亜鉛供給源の供

給量を変えることにより制御できる。結晶層厚を所要の厚さに正確に制御するためには、該結晶の成長速度は比較的遅い方が好ましく、通常約 2~10  $\mu\text{m}/\text{時}$  、特に約 2~4  $\mu\text{m}/\text{時}$  の成長速度となるようIC原料供給量を制御する。

Zn ドープ I 形 GaN 単結晶は、発光素子として使用する場合、n 形 GaN 単結晶層上に通常 0.2~ $2 \mu\text{m}$  、好ましくは約 1  $\mu\text{m}$  の膜厚となるまで絶相成長させる。

このようにして得られた n 形 GaN 層と I 形 GaN 層から成る単結晶層は均質であり、青色発光特性が優れている。

次に、本発明の単結晶成長方法を、図面および実施例をもって更に詳しく説明する。

#### 実施例

第 3 図に示す円筒形状の石英反応管 3-1 ( 径 6.0  $\text{mm}$  ; 長さ 400  $\text{mm}$  ) 内のグラファイト型セセプタ 3-5 上に、洗浄したサファイア単結晶基板 3-4 ( C 面 ) ( 20  $\times$  20  $\times$  0.2  $\text{mm}$  ) を置く。キャリアガスとして  $\text{N}_2$  ガスを反応管 3-1 の上部に設けら

れた導入口 3 5 より 1 7  $\mu$ /分の割合で導入する。基板 3 4 を、反応管 5 1 の外周にセセプタ 5 3 の位置に合わせて設けられた高周波コイル 5 2 により 940~1050  $^{\circ}\text{C}$  に加熱する。次にトリメチルガリウム (TMG) を導入口 3 4 より、20cc/分の流速の  $\text{N}_2$  ガスを用いて  $4 \times 10^{-4}$  モル/分の割合で反応管内に導入し、同時に  $\text{NH}_3$  を導入口 7 より 150cc/分の割合で導入する。本条件にてドープされない n 形 GaN 単結晶が約 3~4  $\mu\text{m}$ /時の割合でサファイア単結晶の C 面上に層状に成長する。

n-GaN が厚膜約 5  $\mu\text{m}$  になった時、導入口 3 8 より更にジエチルアシ (DEZ) を約  $1 \times 10^{-4}$  モル/分の割合で、150cc/分で導入する  $\text{N}_2$  ガスにより反応管内に導入して、Zn ドープした n 形 GaN 単結晶を n-GaN 層上に約 1  $\mu\text{m}$  の膜厚となるまで成長させる。次に TMG および DEZ の導入を停止し、加熱を止める。基板 3 4 が 500~600  $^{\circ}\text{C}$  になった時、 $\text{NH}_3$  の導入を停止し、當面温度を冷却した後 GaN 結晶を成長させた基板 3 4 を反応管 5 1 から取り出す。

このようにして得られた GaN 結晶層は均一性が良かつた。該結晶層の発光特性を第 4 図に曲線 A で示す。この GaN 結晶層は約 450 nm の波長にて青色発光が見られた。また 450~500 nm に波長は約 450 nm の波長にて青色発光が見られた。

キャリアガスとして  $\text{N}_2$  ガスの代りに  $\text{H}_2$  ガスを使用する以外は上記実施例と同様の条件にて n-GaN および i-GaN の単結晶層から成る GaN 結晶層をサファイア単結晶基板上に成長させた。その発光特性を第 4 図中に曲線 B で示す。

本発明の方法によると、従来のヘライド気相成長法又は  $\text{H}_2$  ガスをキャリアガスとする有機金属気相成長法と比較して均一で品質が良くしかも致密な結晶の薄い n-GaN 結晶層を作製できる。かかる均一な n-GaN 単結晶層は、その上に p 形不純物をドーピングした i-GaN 結晶層を成長させて発光素子を得る基材として極めて有用である。特に、p 形不純物として亜鉛を用いた n-GaN - i-GaN から成る単結晶層は、第 4 図からわかるように、青色発光特性が優れている。

かる改良がなされた原因は現在十分解明されていない。

更に、本発明の方法は有機金属気相成長法であるため、他の Si, GaAs 等の半導体と同様、重複性が良い。また本発明によると、結晶成長速度と有機金属化合物の供給速度によって制御できるため、ヘライド気相成長法では実現できなかつた均一で 10  $\mu\text{m}$  以下の薄い n-GaN および 1  $\mu\text{m}$  程度の i-GaN の膜を、膜厚精度良く作製できる。従って、本発明方法による GaN 結晶発光素子は動作範囲が均一である。また本発明方法によれば、n-GaN および i-GaN から成る GaN 結晶層の層全体を薄くすることができるので、従来のクラックによる発光素子の不良も阻止し得る。

更にまた、本発明によると、発光素子が低コストで量産できる。

#### 4 図面の簡単な説明

第 1 図は、従来のヘライド気相成長法による GaN 結晶成長に使用する装置の概要面積式図、

第 2 図は、発光素子用 GaN 結晶の概要面図、第 3 図は、本発明による GaN 結晶成長用装置の概要面積式図、そして

第 4 図は、実施例および比較例で得られた GaN 結晶発光素子の発光特性を示すグラフである。

図中、

1 1 … 反応管、1 3 … ガリウム、1 5 … 基板、  
2 1 および 3 4 … サファイア単結晶基板、2 2 … n 形 GaN 単結晶、2 3 … i 形 GaN 単結晶、  
3 1 … 石英反応管、3 2 … 高周波コイル、3 5 …  $\text{N}_2$  導入口、3 6 … (TMG+ $\text{N}_2$ ) 導入口、3 7 …  $\text{NH}_3$  導入口、3 8 … DEZ 導入口、3 9 … 排気口

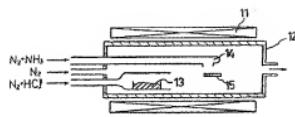
特許出願人 (360) 株式会社 住友中央研究所

代理人 (弁理士) 母 田 美

(はか1名)



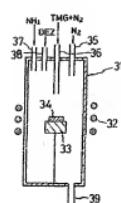
考 1 図



考 2 図



考 3 図



考 4 図

